



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift  
⑩ DE 42 38 640 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 38 640.3  
㉔ Anmeldetag: 16. 11. 92  
㉕ Offenlegungstag: 9. 6. 93

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
B 01 J 23/89

B 01 J 23/68  
B 01 J 23/66  
B 01 J 23/52  
B 01 J 29/04  
C 07 C 29/153  
C 10 L 1/18  
// B01J 23/06,23/10,  
21/06,21/10,23/02,  
23/26,23/08,23/14,  
23/34,23/22,21/04

DE 42 38 640 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
06.12.91 JP 3-349706

⑦① Anmelder:  
Agency of Industrial Science & Technology, Ministry  
of International Trade & Industry, Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:  
Manitz, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Finsterwald, M.,  
Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Heyn, H., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., 8000 München; Rotermund, H.,  
Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 7000 Stuttgart

⑦② Erfinder:  
Haruta, Masatake; Sakurai, Hiroaki; Kobayashi,  
Tetsuhiko; Tsubota, Susumu, Ikeda, Osaka, JP;  
Ueda, Atsushi; Ando, Masanori, Nishinomiya,  
Hyogo, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Katalysator zur Hydrierung und Verfahren zu seiner Anwendung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Hydrierung von  
CO und CO<sub>2</sub>, der hauptsächlich aus einem Metalloxid und  
Gold besteht. Die Synthese von Methanol und Kohlenwas-  
serstoffen durch Hydrierung von CO und CO<sub>2</sub> umfaßt die  
Herstellung eines Kontaktes zwischen einer gasförmigen  
Masse, welche aus CO/CO<sub>2</sub> und Wasserstoff besteht, und  
einem Katalysator, der im wesentlichen aus einem Metall-  
oxid und Gold besteht.

DE 42 38 640 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, der bei der Synthese von Methanol und/oder Kohlenwasserstoffen durch Reaktion von Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid mit Wasserstoff eingesetzt werden soll, und ein Verfahren zur Synthese von Methanol und/oder Kohlenwasserstoffen durch Hydrierung unter Verwendung des Katalysators.

Als leicht zu transportieren und bei verschiedenen Anwendungen einsetzbar ist Methanol eine Grundsubstanz in der chemischen Industrie geworden. Kommerziell wird es durch Reaktion von Kohlenmonoxid (CO) mit Wasserstoff synthetisiert. Als ein Katalysator für diese Reaktion wird weit verbreitet der Katalysator (Cu/ZnO) eingesetzt, der durch Immobilisierung von Kupfer (Cu) als ein aktives Metall auf Zinkoxid (ZnO) hergestellt wurde. Bei dem tatsächlichen kommerziellen Verfahren zur Herstellung von Methanol wird ein Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator oder ein Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator, wovon jeder einen dritten Bestandteil einschließt, zusätzlich eingesetzt. Obwohl diese Katalysatoren hohe Aktivität aufweisen und ausgezeichnete Selektivität besitzen, erfordern sie Reaktionstemperaturen, welche in dem Bereich zwischen 200°C und 300°C fallen bei Reaktionsdrücken im Bereich zwischen  $5 \times 10^6$  und  $1 \times 10^7$  Pa (50 und 100 Atm).

In den letzten Jahren wurde die Reaktion zur Synthese von Methanol als brauchbare Substanz durch Kombination von Kohlendioxid mit Wasserstoff der Gegenstand intensiver Laborforschung mit dem Ziel der Möglichkeit einer effektiven Nutzung von Kohlendioxid, einer der für die globale Erwärmung verantwortlichen Substanz. Tatsächlich waren alle für die Reaktion verwendeten Katalysatoren solche vom Cu/ZnO-Typ. Die erforderlichen Reaktionsbedingungen schließen Drücke im Bereich zwischen  $5 \times 10^6$  und  $1 \times 10^7$  Pa (50 und 100 Atm) und Reaktionstemperaturen im Bereich zwischen 150°C und 250°C ein.

Es ist ein Charakteristikum dieser Reaktionen zur Synthese von Methanol durch Hydrierung von Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid, daß die Gleichgewichtsumwandlung mit abnehmender Reaktionstemperatur ansteigt. Anders ausgedrückt, die theoretisch aus einer vorgegebenen Menge an Ausgangsmaterialien erzielbare, maximale Methanolmenge nimmt mit abnehmender Reaktionstemperatur zu. Daher besteht ein starkes Bedürfnis zur Entwicklung eines Katalysators, der hohe Reaktivität bei der niedrigstmöglichen Temperatur zeigt.

Im Hinblick auf diese Situation wurden Untersuchungen zum Auffinden eines Katalysators durchgeführt, der hohe Reaktivität bei niedrigen Temperaturen für die Reaktion der Hydrierung von Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid aufweist. Als Ergebnis wurde gefunden, daß eine Mischung eines Metalloids mit Gold einen Katalysator bildet, der hohe Reaktivität bei niedrigen Temperaturen bei der Hydrierung von Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid aufweist.

Zur Lösung dieser Aufgabe dient der erfindungsgemäße Katalysator für die Hydrierung von Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er ein Metalloid und Gold umfaßt, sowie das Verfahren zur Herstellung von Methanol und/oder Kohlenwasserstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff enthaltende Gasmasse durch ein Bett des zuvor genannten Katalysators bei einer Temperatur von wenigstens 150°C strömen gelassen wird.

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen beschrieben:

Der erfindungsgemäße Katalysator umfaßt ein Metalloid und Gold. Das Gold soll in Form von kleinsten Teilchen mit einem Durchmesser von nicht mehr als etwa 0,1 µm, vorzugsweise nicht mehr als 10 nm vorliegen. Die Form des Metalloids ist nicht besonders spezifisch. Das Metalloid kann nicht nur in Form von Teilchen, sondern auch in einem geformten Zustand oder als auf einem beliebigen von verschiedenen Substraten immobilisiertes Metalloid eingesetzt werden.

Die Metalloide, welche effektiv bei der Erfindung eingesetzt werden können, schließen ein: Oxide von einzelnen Metallen wie Zinkoxid, Eisenoxid, Kupferoxid, Lanthanoxid, Titandioxid, Kobaltoxid, Zirkoniumoxid, Magnesiumoxid, Berylliumoxid, Nickeloxid, Chromoxid, Scandiumoxid, Cadmiumoxid, Indiumoxid, Zinnoxid, Manganoxid, Vanadiumoxid, Ceroxid, Aluminiumoxid und Siliziumoxid, sowie komplexe Oxide von Elementen ausgewählt unter Zink, Eisen, Kupfer, Lanthan, Titan, Kobalt, Zirkonium, Magnesium, Beryllium, Nickel, Chrom, Scandium, Cadmium, Indium, Zinn, Mangan, Vanadium, Cer, Aluminium und Silizium, als Beispiele. Die zuvor genannten Einzelmetalloide und komplexen Oxide können erforderlichenfalls in Form einer Mischung von zwei oder mehreren dieser Stoffe verwendet werden. Unter den zuvor aufgeführten Metalloiden haben sich Einzeloxide oder komplexe Oxide von Zink, Eisen, Titan, Zirkonium, Lanthan und Cer als besonders vorteilhaft erwiesen.

Der erfindungsgemäße Katalysator soll besonders vorteilhaft ein Metalloid mit hierauf immobilisiertem Gold sein, der durch Immobilisierung von Gold auf einem Metalloid erhalten wurde. Der Katalysator, welcher auf einem Metalloid immobilisiertes Gold, wie zuvor beschrieben, aufweist, weist eine große Kontaktfläche zwischen Gold und dem Metalloid auf und ist infolgedessen in der Lage, eine überragende Katalysatorwirksamkeit zu zeigen. Wenn Gold auf einem Metalloid immobilisiert wird, soll das Gold in Form von kleinsten Teilchen mit einem Durchmesser von nicht mehr als etwa 0,1 µm, vorzugsweise nicht mehr als etwa 10 nm vorliegen. Wie zuvor von den Erfindern beschrieben wurde (Successful Design of Catalysts, S. 33—42, Elsevier Science Publishers B.V., 1988), kann Gold in Form von Teilchen nicht mehr als etwa 10 nm Durchmesser auf Zinkoxid, Eisenoxid, Lanthanoxid, Titandioxid, Kobaltoxid, Zirkoniumoxid, Magnesiumoxid, Berylliumoxid, Nickeloxid, Indiumoxid, Zinnoxid oder Aluminiumoxid immobilisiert werden. Alternativ kann Gold in Form von kleinsten Teilchen mit nicht mehr als 0,1 µm Durchmesser auf Chromoxid, Cadmiumoxid, Siliziumoxid, Kupferoxid, Scandiumoxid, Zinnoxid oder Manganoxid immobilisiert werden. Unabhängig davon, welche der zuvor genannten Metalloide eingesetzt werden, ist das Metalloid nicht besonders hinsichtlich der Form beschränkt, in welcher es für die Immobilisierung eingesetzt wird. Die Metalloide können nicht nur in Teilchenform, sondern auch im geformten Zustand oder in immobilisierter Form auf einem beliebigen von verschiedenen Substraten verwendet werden.

Beliebige der auf dem Fachgebiet wohlbekannten, verschiedenen Methoden können zur Immobilisierung von Gold auf einem Metalloxid angewandt werden. Die in den US-Patentschriften 48 39 327, 49 37 219 und 50 51 394 beschriebenen Methoden gehören zu diesen bekannten Verfahrensweisen. Hinsichtlich der Ausgangsmaterialien für diese Methoden können solche wasserlöslichen Goldverbindungen wie Chlorogoldsäure als Goldquelle verwendet werden, und verschiedene Nitrate, Sulfate, Acetate und Chloride von zahlreichen Metallen können als eine Metalloxidquelle eingesetzt werden. Das Metalloxid mit immobilisiertem Gold kann nach der konventionell durchgeführten Methode der Mischfällung durchgeführt werden, welches die Herstellung eines Niederschlages, die Abtrennung des Niederschlages und das Trocknen und Kalzinieren des abgetrennten Niederschlages umfaßt. Die Kalzinierungstemperatur kann in geeigneter Weise aus dem Bereich der bekannten Kalzinierungsbedingungen ausgewählt werden. Im allgemeinen liegt die Kalzinierungstemperatur, welche für die Mischfällungsmethode geeignet ist, in dem Bereich zwischen annähernd 200°C und 600°C.

Der Goldgehalt des Katalysators gemäß der Erfindung kann in dem Bereich zwischen annähernd 0,1 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von Metalloxid und Gold, ausgewählt werden. Der Grund für diesen Bereich an Goldgehalt ist, daß es bei höheren Goldgehalten schwierig ist, eine gleichförmige Dispersion des Goldes zu erhalten, und daher ist die erzielte Zunahme der katalytischen Aktivität nicht mit der zunehmenden Goldmenge vereinbar.

Weiterhin ist es unter dem Gesichtspunkt der praktischen Anwendbarkeit erlaubt, den Gold und ein Metalloxid umfassenden Katalysator gemäß der Erfindung in abgelagerter Form auf einem Metalloxidträger, der in einer beliebigen von verschiedenen Formen hergestellt sein kann, abzulagern. Die Metalloxidträger, welche hierzu effektiv eingesetzt werden können, schließen solche Träger ein, die z. B. aus Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Cordierit, Zeolith und Titandioxid hergestellt sind. Dieser Träger ist hinsichtlich seiner Form nicht besonders eingeschränkt. Er kann in einer beliebigen der Formen vorliegen, welche häufig bei allgemeiner Anwendung eingesetzt werden, beispielsweise als Pulver, Kugeln, Granulen, Waben, geschäumte Massen, Fasern, Gewebe, Platten und Ringe. Die Ablagerung des Katalysators auf dem Metalloxidträger kann nach einer beliebigen der verschiedenen, auf dem Fachgebiet wohlbekannten Verfahrensweisen durchgeführt werden. Die in der nichtgeprüften japanischen Patentanmeldung 94945/1989 beschriebene Methode kann beispielsweise angewandt werden.

Der erfindungsgemäße Katalysator weist eine Aktivität hinsichtlich der Hydrierung eines lediglich Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid enthaltenden Gases und hinsichtlich derjenigen eines sowohl Kohlenmonoxid als auch Kohlendioxid enthaltenden Mischgases auf. Die Hydrierung von Kohlenmonoxid veranlaßt die Bildung von Kohlendioxid als Sekundärprodukt, und die Hydrierung von Kohlendioxid erzeugt Kohlenmonoxid als Sekundärprodukt. Wenn Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid hydriert werden, ist daher das während der Reaktion gebildete Gas ein Mischgas, das sowohl Kohlenmonoxid als auch Kohlendioxid enthält.

Obwohl der Reaktionsdruck nicht besonders kritisch bei der gemäß der Erfindung durchzuführenden Hydrierung ist, ist es dennoch erwünscht, die Hydrierung unter einem hohen Druck von nicht weniger als  $5 \times 10^5$  Pa (5 Atm) durchzuführen, weil die Selektivität der Hydrierung für Methanol proportional mit dem Reaktionsdruck ansteigt. Obwohl die optimale Reaktionstemperatur mit der Art des eingesetzten Metalloxids und von anderen Bedingungen variierbar ist, ist der erfindungsgemäße Katalysator gleich gut wie der konventionelle Hydrierungskatalysator oder übertrifft diesen noch hinsichtlich der Reaktivität bei der Hydrierung von Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid, durchgeführt unter Niedertemperaturbedingungen von 150°C bis 250°C. Weiter kann durch geeignete Auswahl der Art von Metalloxid, der Reaktionstemperatur etc. Methanol oder ein Kohlenwasserstoff mit einer hohen Selektivität erzeugt werden.

Obwohl das Mischverhältnis der Ausgangsgase nicht besonders spezifisch ist, soll das Mischverhältnis von  $H_2/CO$  bei der Hydrierung von Kohlenmonoxid 2 oder mehr betragen, und das Verhältnis von  $H_2/CO_2$  bei der Hydrierung von Kohlendioxid soll 3 oder mehr, jeweils in Volumen, betragen. Der praktische obere Grenzwert für diese Mischverhältnisse ist 10.

Gemäß der Erfindung kann ein Katalysator, der Aktivität hinsichtlich der Reaktion zur Synthese von Methanol und/oder Kohlenwasserstoff durch Hydrierung von Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid aufweist, hergestellt werden. Das Methanol, welches unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators erhalten wird, ist als Ausgangsmaterial für solche Chemikalien wie Formaldehyd, Essigsäure und Methyl-t-butylether brauchbar. Darüber hinaus kann das Methanol, ebenso wie ein Kohlenwasserstoff, als Brennstoff für verschiedene Zwecke verwendet werden. Zusätzlich ermöglicht die Erfindung die effektive Ausnutzung von Kohlendioxid, das aus industriellen Aktivitäten herrührt, und es eröffnet durch die Bereitstellung einer effizienten Möglichkeit zur Reaktion von Kohlendioxid mit Wasserstoff zur Gewinnung von Methanol den Weg zur Errichtung eines Systems zum Transport der Energie von Wasserstoff in Form von wesentlich leichter zu transportierendem Methanol.

Im folgenden werden charakteristische Merkmale der Erfindung spezifischer unter Bezugnahme auf Arbeitsbeispiele und Vergleichsversuche erläutert.

#### Beispiel 1

In 300 ml destilliertem Wasser wurden 0,003 mol Chlorogoldsäure  $[HAuCl_4 \cdot 4H_2O]$  und 0,057 mol Zinknitrat  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  (Lösung A) aufgelöst. Getrennt wurden 0,101 mol Natriumcarbonat  $[Na_2CO_3]$  in 200 ml destilliertem Wasser (Lösung B) aufgelöst.

Dann wurde die Lösung A tropfenweise zu der Lösung B zugesetzt, und die Mischung wurde für 1 h gerührt. Der Mischniederschlag, der sich hierbei in der Mischung ergab, wurde gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und an offener Luft bei 400°C für 4 h getrocknet, um einen Zinkoxidkatalysator mit hieraufimmobilisiertem Gold  $[Au/ZnO]$ , Atomverhältnis von  $Au/Zn = 1/19$  zu erhalten. Der so hergestellte Katalysator wurde

auf die Fähigkeit zur Förderung der Hydrierung von Kohlenmonoxid (CO) wie folgt untersucht:

Der Katalysator wurde zur Abtrennung einer Fraktion von 0,35–1,0 mm (16–42 mesh) gesiebt. 1 ml (0,59 g) der abgetrennten Fraktion wurden zu einem Bett gepackt. Ein Ausgangsgas (ein Mischgas bestehend aus 33,3 Vol.-% CO und 66,6 Vol.-% H<sub>2</sub>) wurde durch das Bett des gepackten Katalysators mit einem Strömungsvolumen von 50 ml/min pro g des Katalysators unter einem Reaktionsdruck von  $8 \times 10^5$  Pa (8 Atm) durchströmen gelassen, um die Fähigkeit des Katalysators zur Katalyse der Hydrierung von CO zu bestimmen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in der Tabelle 1 gezeigt. Die Tabelle 1 zeigt die Umwandlung von Kohlenmonoxid als Ausgangsmaterial und die Ausbeute an Methanol (MeOH) und Kohlenwasserstoff (HC), wobei die Ausbeuten der enthaltenen Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlichen Zahlen an Kohlenstoffatomen in Klammern angegeben sind. Die Reaktion ergab in diesem Fall Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) als Nebenprodukt.

Tabelle 1

Reaktions- temperatur (°C)	Umwandlung (%)	Produktausbeute (%)					
		MeOH	HC	( CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> )	CO <sub>2</sub>
150	0,0	0,0	0,0	( 0,0	0,0	0,0 )	0,0
200	0,0	0,0	0,0	( 0,0	0,0	0,0 )	0,0
250	3,9	0,4	2,0	( 0,9	0,6	0,5 )	1,5
300	24,6	1,5	9,9	( 6,0	2,7	1,2 )	13,2
350	35,6	1,7	13,2	( 9,9	3,3	0,0 )	20,7
400	10,6	0,1	3,8	( 3,4	0,4	0,0 )	6,7

## Vergleichsversuch A

In 300 ml destilliertem Wasser wurden 0,018 mol Kupfernitrat [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O] und 0,042 mol Zinknitrat [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] (Lösung A) aufgelöst. Getrennt wurden 0,101 mol Natriumcarbonat [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] in 200 ml destilliertem Wasser (Lösung B) aufgelöst.

Dann wurde die Lösung A tropfenweise zu der Lösung B zugesetzt, und die Mischung wurde für 1 h gerührt. Der Mischniederschlag, der als Folge hiervon auftrat, wurde gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und an offener Luft bei 400°C für 4 h kalziniert, um einen Zinkoxidkatalysator mit immobilisiertem Kupfer [Cu/ZnO, Atomverhältnis von Cu/Zn = 3/7] herzustellen. Unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde dieser Katalysator auf die Fähigkeit zur Katalyse der Hydrierung von CO getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Reaktions- temperatur (°C)	Umwandlung (%)	Produktionsausbeute (%)					
		MeOH	HC	( CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> )	CO <sub>2</sub>
150	0,3	0,0	0,0	( 0,0	0,0	0,0 )	0,3
200	0,3	0,0	0,0	( 0,1	0,0	0,0 )	0,3
250	4,0	0,5	1,5	( 1,1	0,4	0,0 )	2,0
300	16,1	1,2	5,5	( 3,7	1,8	0,0 )	9,4
350	41,0	1,8	16,6	( 12,1	4,5	0,0 )	22,6
400	42,0	1,2	18,5	( 14,1	4,5	0,0 )	22,3

Der Au/ZnO-Katalysator und der Cu/ZnO-Katalysator unterstützten beide die Herstellung von Methanol und Kohlenwasserstoffen bei 250°C übersteigenden Temperaturen. Ein Vergleich der Ergebnisse von Tabelle 1 und Tabelle 2 zeigen deutlich, daß der Au/ZnO-Katalysator verbesserte Aktivität in einem Bereich relativ niedriger Temperatur von 250°C bis 350°C, verglichen mit dem konventionellen Cu/ZnO-Katalysator, zeigte.

## Beispiel 2

Der in Beispiel 1 erhaltene Au/ZnO-Katalysator wurde auf Aktivität bei der Hydrierung von CO<sub>2</sub> wie folgt getestet:

Der Katalysator wurde zur Abtrennung einer Fraktion von 0,35–1,0 mm (16–42 mesh) gesiebt, und es wurden 1 ml (0,59 g) der abgetrennten Fraktion zu einem Bett gepackt. Ein Ausgangsgas (ein Mischgas bestehend aus 23,4 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 66,2 Vol.-% H<sub>2</sub> und 10,4 Vol.-% Ar) wurde durch das Bett des gepackten Katalysators mit einem

Strömungsvolumen von 50 ml/min pro g des Katalysators unter einem Reaktionsdruck von  $8 \times 10^5$  Pa (8 atm) durchströmen gelassen, um die Aktivität des Katalysators bei der Reaktion der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Reaktion sind in Tabelle 3 gezeigt.

## Beispiel 3

5

Es wurde ein  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 1 hergestellt und auf katalytische Aktivität unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

## Beispiel 4

10

In 1000 ml destilliertem Wasser wurden 0,002 mol Chlorogoldsäure  $[\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  aufgelöst. Die erhaltene Lösung wurde auf einen pH-Wert im Bereich zwischen 7 und 10 durch tropfenweise Zugabe einer wäßrigen  $\text{NaOH}$ -Lösung von 1 mol/l eingestellt. Die Lösung und 3,0 g hinzugesetztes Titandioxidpulver wurden für 1 h gerührt. Der Mischniederschlag, der infolgedessen auftrat, wurde gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und an Luft bei  $400^\circ\text{C}$  für 4 h kalziniert, um einen Titandioxidkatalysator mit immobilisiertem Gold  $[\text{Au/TiO}_2, \text{Atomverhältnis von Au/Ti} = 1/19]$  herzustellen.

15

Der Katalysator wurde auf katalytische Aktivität unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 2 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

20

## Beispiel 5

Es wurde ein  $\text{Au/ZrO}_2$ -Katalysator unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 1 hergestellt und auf katalytische Aktivität unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

25

## Beispiel 6

Es wurde ein  $\text{Au/La}_2\text{O}_3$ -Katalysator unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 1 (mit der Ausnahme, daß die Kalzinierungstemperatur auf  $200^\circ\text{C}$  geändert wurde) hergestellt, und er wurde auf katalytische Aktivität unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

30

## Beispiel 7

35

In 300 ml destilliertem Wasser wurden 0,003 mol Chlorogoldsäure  $[\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , 0,019 mol Zinknitrat  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  und 0,038 mol Eisennitrat  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  (Lösung A) aufgelöst. Getrennt wurden 0,101 mol Natriumcarbonat  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$  in Wasser (Lösung B) aufgelöst.

Dann wurde die Lösung A tropfenweise zu der Lösung B zugesetzt, und die Mischung wurde für 15 min gerührt. Der Mischniederschlag, der infolgedessen auftrat, wurde gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und in Luft bei  $400^\circ\text{C}$  für 4 h getrocknet, um einen Hydrierungskatalysator herzustellen [Atomverhältnis von  $\text{Au}(\text{Zn} + \text{Fe}) = 1/19$ ]. Durch Röntgenbeugungsanalyse wurde bestätigt, daß dieser Katalysator aus Zinkferrit, einem zusammengesetzten Oxid aus Zink und Eisen, und kleinsten Goldteilchen  $[\text{Au/ZnFe}_2\text{O}_4]$  zusammengesetzt war.

40

Dieser Katalysator wurde auf katalytische Aktivität unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

45

## Beispiel 8

In 200 ml einer wäßrigen Lösung, die Eisennitrat  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  in einer Konzentration von 0,5 mol/l enthält, wurden 100 g granulatförmige Aluminiumoxidpellets mit einem Durchmesser von etwa 3 mm für 3 h stehengelassen. Dann wurden die nassen Pellets in einem Vakuumrotationsverdampfer zum Austreiben der Feuchtigkeit erhitzt. Die als Folge hiervon erhaltenen, granulatförmigen Pellets wurden in einem Röhrenbehälter angeordnet und unter einer Luftströmung bei  $400^\circ\text{C}$  für 5 h kalziniert, um granulatförmige Aluminiumoxidpellets herzustellen, welche hierauf abgelagert Eisenoxid aufwiesen. Die Pellets wurden in 300 ml einer wäßrigen Kaliumcarbonatlösung, die hierin aufgelöst 1,1 g Kaliumchloraurat  $[\text{KAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  enthält und einen pH-Wert von 10 besaß, eingetaucht, wobei die wäßrige Lösung mit Hilfe einer Zirkulationspumpe gerührt gehalten wurde. Zu der wäßrigen Lösung wurden 20 ml einer wäßrigen Lösung, die Formalin in einer Konzentration von 3,7 Gew.-% enthält, allmählich und tropfenweise während einer Zeitspanne von 50 min zugesetzt, um die Ausfällung von Gold durch Reduktion zu induzieren. Die Pellets in der gemischten Lösung wurden durch Filtration abgetrennt, mehrere Male gewaschen, getrocknet und an Luft bei  $400^\circ\text{C}$  für 4 h kalziniert, um einen Katalysator aus granulatförmigen Eisenoxidpellets mit 0,5 Gew.-% immobilisiertem Gold herzustellen.

50

55

60

Dieser Katalysator wurde auf katalytische Aktivität unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

## Beispiel 9

65

Es wurde ein  $\text{Au/CeO}_2$ -Katalysator unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 4 hergestellt und auf

katalytische Aktivität unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Vergleichsversuch B

5

Es wurde ein Cu/ZnO-Katalysator unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 2 hergestellt und auf katalytische Aktivität unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

10

Vergleichsversuch C

Es wurde ein Zinkoxidkatalysator (ZnO) auf katalytische Aktivität unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

15

Vergleichsversuch D

Es wurde ein Eisenoxidkatalysator ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) auf katalytische Aktivität unter Befolgung der Arbeitsweise von Beispiel 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

Katalysator		Temperatur (°C)						
		150	200	250	300	350	400	
Beispiel 2 Au/ZnO	Umwandlung	0,0	0,0	2,4	8,0	21,5	35,9	10
	Selektivität für MeOH			50,6	8,8	0,0	0,0	
	Selektivität für HC			0,0	0,0	0,0	0,0	
	Selektivität für CO			49,4	91,2	100,0	100,0	
Beispiel 3 Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Umwandlung	0,9	4,1	14,7	23,6	31,6	39,2	15
	Selektivität für MeOH	0,0	15,1	4,4	0,0	0,0	0,0	
	Selektivität für HC	0,0	0,0	0,0	0,3	1,3	3,6	
	Selektivität für CO	100,0	84,9	95,6	99,7	98,7	96,4	
Beispiel 4 Au/TiO <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Umwandlung	3,5	9,3	16,1	23,1	30,9	39,2	20
	Selektivität für MeOH	0,0	1,0	1,0	0,2	0,0	0,0	
	Selektivität für HC	0,0	0,0	5,3	8,6	9,2	8,7	
	Selektivität für CO	100,0	99,0	93,7	91,2	90,8	91,3	
Beispiel 5 Au/ZrO <sub>2</sub>	Umwandlung	1,0	1,9	9,2	20,8	31,7	40,0	25
	Selektivität für MeOH	0,0	5,2	3,3	0,0	0,0	0,0	
	Selektivität für HC	0,0	0,0	0,0	1,4	1,0	2,3	
	Selektivität für CO	100,0	94,8	96,7	98,6	99,0	97,7	
Beispiel 6 Au/LA <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Umwandlung	0,1	0,4	2,3	9,3	21,5	34,7	30
	Selektivität für MeOH	0,0	0,0	6,5	2,4	7,5	2,2	
	Selektivität für HC	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
	Selektivität für CO	100,0	100,0	93,5	97,6	100,0	100,0	
Beispiel 7 Au/ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Umwandlung	0,0	0,0	2,5	7,5	22,7	35,2	35
	Selektivität für MeOH			44,0	6,7	0,0	0,0	
	Selektivität für HC			0,0	1,6	10,6	8,5	
	Selektivität für CO			56,0	91,7	89,4	91,5	
Beispiel 8 Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (abgelagert auf Alluminiumoxid- pellets)	Umwandlung	0,0	3,6	13,5	20,9	31,3	37,9	40
	Selektivität für MeOH		12,2	5,2	0,4	0,0	0,0	
	Selektivität für HC		0,0	0,0	1,0	1,9	4,5	
	Selektivität für CO		87,8	94,8	98,6	98,1	95,5	
Beispiel 9 Au/CeO <sub>2</sub>	Umwandlung	0,7	1,0	3,4	8,6	18,2	36,4	45
	Selektivität für MeOH	0,0	0,0	5,2	2,7	0,0	0,0	
	Selektivität für HC	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	
	Selektivität für CO	100,0	100,0	94,8	97,3	100,0	100,0	
Vergl. Vers. B Cu/ZnO	Umwandlung	0,3	4,6	16,0	24,0	31,0	38,9	50
	Selektivität für MeOH	55,0	38,3	4,6	0,6	0,2	0,0	
	Selektivität für HC	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
	Selektivität für CO	45,0	61,7	95,4	99,4	99,8	100,0	
Vergl. Vers. C ZnO	Umwandlung	0,0	0,0	0,4	1,4	4,6	13,0	55
	Selektivität für MeOH			0,0	14,1	6,9	0,0	
	Selektivität für HC			0,0	0,0	0,0	0,0	
	Selektivität für CO			100,0	85,9	93,1	100,0	
Vergl. Vers. D Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Umwandlung	0,0	0,0	0,2	3,1	22,6	39,3	60
	Selektivität für MeOH			0,0	2,5	0,0	0,0	
	Selektivität für HC			0,0	0,0	0,0	0,0	
	Selektivität für CO			100,0	97,5	100,0	100,0	

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren die folgenden Charakteristika aufweisen:

(1) Sie sind gleich oder besser als die Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, Au/TiO<sub>2</sub>- und Cu/ZnO-Katalysatoren bei der Umwandlung und übersteigen sie hinsichtlich der Aktivität bei niedrigen Temperaturen im Bereich zwischen 150°C und 200°C.

(2) Bei 200°C bis 250°C, dem Temperaturbereich, in welchem der Cu/ZnO-Katalysator am wirksamsten bei der Herstellung von Methanol wirkt, zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatoren gleichbleibende Fähig-

keit zur Synthese von Methanol.

(3) Der Au/ZnO-Katalysator ist besser bei der Selektivität, was durch die Tatsache gezeigt wird, daß die Selektivität für Methanol 50% bei 250°C ist, obwohl er die Selektivität für Methanol bei Anstieg der Temperatur proportional verlieren kann.

(4) Die Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, Au/TiO<sub>2</sub>- und Au/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Katalysatoren unterstützen die Herstellung von Kohlenwasserstoffen (hauptsächlich Methan, mit der Ausnahme, daß der erste und der dritte Katalysator Ethan und Propan in kleinen Mengen ergeben).

(5) Die Katalysatoren mit immobilisiertem Gold (Au/ZnO und Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sind zur Synthese von Methanol bei niedrigeren Temperaturen als die lediglich aus einem Oxid (ZnO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gebildeten Katalysatoren fähig.

Die zuvor angegebenen Testergebnisse zeigen deutlich, daß der erfindungsgemäße Katalysator bei der Katalyse der Synthese von Methanol und/oder Kohlenwasserstoffen effektiv ist.

#### Patentansprüche

1. Katalysator zur Hydrierung wenigstens einer der Verbindungen CO oder CO<sub>2</sub>, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator im wesentlichen aus einem Metalloxid und Gold besteht.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Goldgehalt im Bereich zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von Metalloxid und Gold, liegt.

3. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das das Metalloxid bildende Metall wenigstens eines der Metalle Zink, Eisen, Kupfer, Lanthan, Titan, Kobalt, Zirkonium, Magnesium, Beryllium, Nickel, Chrom, Scandium, Cadmium, Indium, Zinn, Mangan, Vanadium, Cer, Aluminium und Silizium ist.

4. Katalysator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das das Metalloxid bildende Metall wenigstens eines der Metalle Zink, Eisen, Titan, Zirkonium, Lanthan und Cer ist.

5. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gold in Form von kleinsten Teilchen mit maximal 0,1 µm Durchmesser vorliegt.

6. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gold auf dem Metalloxid immobilisiert ist.

7. Trägerkatalysator zur Hydrierung wenigstens einer der Verbindungen CO oder CO<sub>2</sub>, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkatalysator einen Katalysator nach Anspruch 1 und einen Träger zur Ablagerung dieses Katalysators umfaßt.

8. Trägerkatalysator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus wenigstens einer der Substanzen Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Zeolith und Titandioxid gebildet ist.

9. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung die Synthese von Methanol einschließt.

10. Verfahren zur Hydrierung wenigstens einer der Verbindungen CO oder CO<sub>2</sub>, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren die Herstellung einer dieses wenigstens eine Kohlenstoffoxid und Wasserstoff enthaltenden, gasförmigen Masse und das Inkontaktbringen dieser gasförmigen Masse mit einem im wesentlichen aus Metalloxid und Gold bestehenden Katalysator bei einer Temperatur von wenigstens 150°C zur Induzierung der Reaktion umfaßt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter einem Druck von wenigstens  $5 \times 10^5$  Pa durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffoxid CO ist und daß das volumetrische Verhältnis von H<sub>2</sub>/CO wenigstens 2 beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffoxid CO<sub>2</sub> ist und daß das volumetrische Verhältnis von H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> wenigstens 3 beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Goldgehalt im Bereich zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von Metalloxid und Gold, liegt.

15. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das das Metalloxid bildende Metall wenigstens eines der Metalle Zink, Eisen, Kupfer, Lanthan, Titan, Kobalt, Zirkonium, Magnesium, Beryllium, Nickel, Chrom, Scandium, Cadmium, Indium, Zinn, Mangan, Vanadium, Cer, Aluminium und Silizium ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid bildende Metall eines der Metalle Zink, Eisen, Titan, Zirkonium, Lanthan und Cer ist.

17. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gold in Form von kleinsten Teilchen mit maximal 0,1 µm Durchmesser vorliegt.

18. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gold auf dem Metalloxid immobilisiert ist.

19. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf einem Träger abgelagert ist.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus wenigstens einer der Substanzen Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Zeolith und Titandioxid gebildet ist.

21. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung die Synthese von Methanol einschließt.